Dr. Janusz Bobotek.

Zur Kenntnis des Verhaltens von Kohlenoxyd bei tiefen Temperaturen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Zur Kenntnis des Verhaltens

von

Kohlenoxyd bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Janusz Bobotek

aus Włocławek (Russisch-Polen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1913

Drogim Rodzicom.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. T. v. Estreicher im II. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. T. v. Estreicher, an dieser Stelle meinen tiefst gefühlten Dank auszusprechen, für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die mir gütigst erteilten Ratschläge.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0067

EINLEITUNG.

Kohlenoxyd ist ein geruch- und farbloses Gas von der Formel CO, das zum ersten Mal von Lasonne[1] durch Glühen von Zinkoxyd mit Kohle dargestellt wurde. Noch im Jahre 1799 hielt es Priestley für ein wasserstoffhaltiges Gas.

Erst Clément und Desormes[2] haben seine wahre Natur erkannt.

Seit dieser Zeit ist Kohlenoxyd vielfach untersucht worden, und zwar hat man sich in erster Linie mit dem Vorkommen wie auch mit den Darstellungsmethoden beschäftigt, worauf dann die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften folgte. Die ersten Versuche, das spezifische Gewicht des Kohlenxyds zu bestimmen, rühren von Wrede, Cruikshank, Marchand und Thomson her, deren Resultate jedoch bedeutend von einander abweichen.

Erst Leduc[3] und Lord Rayleigh[4] haben das Kohlenoxyd in dieser Beziehung genauer untersucht.

Sie fanden sehr gut übereinstimmende Daten bezüglich der Dichte des Kohlenoxyds und berechneten sein Litergewicht, bezw. Molekulargewicht.

[1] Mém. Acad. Paris (1776).
[2] Gilbert, Ann. **9**, 409 (1801).
[3] C. r. **115**, 1072 (1892); **126**, 413 (1896).
[4] Proc. Roy. Soc. **62**, 204 (1897).

Die Zahlen betragen :

Dichte	1 Liter-Gewicht	Mol.-Gewicht ($O_2 = 32$)	
0.96702	1.2506	—	(Leduc)
0.96716	—	27.9989	(Rayleigh)

Jaquerod und Perrot [1] untersuchten die Dichte des Gases bei 1067° ; sie fanden, daß ein Liter Kohlenoxyd dann 0.25445 g wiegt, woraus sich das Molekulargewicht zu 28.009 ergibt. Bei dieser Temperatur findet noch keine Dissociation dieses Gases statt.

Regnault [2] bestimmte den Ausdehnungskoefficienten des Kohlenoxyds und zwar zwischen 0° und +100° sowohl unter variierendem Druck, aber bei konstantem Volumen, wie auch unter dem konstant bleibenden Drucke von einer Atmosphäre.

Das Resultat war eine Zahl, welche zwischen der für Wasserstoff und der für Luft steht, also einem idealen Gase annähernd entspricht (1 : 272,6 statt 1 : 273).

Lange Zeit wurde Kohlenoxyd zu den permanenten Gasen gerechnet. Die ersten in größerem Maßstabe und systematisch ausgeführten Versuche, die permanenten Gase zu verflüssigen, rühren von Faraday her, der die Resultate der ersten Serie seiner Untersuchungen im Jahre 1823 in den Philosophical Transactions of the Royal Society veröffentlichte.

Weder er, noch der wenige Jahre darauf arbeitende Colladon [3] haben die sogenannten permanenten Gase verflüssigen können.

[1] C. r. **140,** 1542 (1905).

[2] Pogg. Ann. **57,** 118 (1842).

[3] Colladon hat seine negativen Resultate mit Wasserstoff und mit Luft nicht veröffentlicht ; eine kurze Angabe darüber findet man bei Pictet, Ann. chim. phys. [5], **13,** 226 (1878).

Ebenso erfolglos waren die späteren Bemühungen von Faraday und von Natterer. Faraday[1] kühlte die zur Kompression der Gase dienenden Glasröhren in Thilorier's Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther, welches unter vermindertem Drucke rasch verdunstete und sich stark abkühlte.

Das bei der größten Verdünnung erreichte Minimum der Temperatur war —110°. Anzeichen von Verflüssigung des Kohlenoxyds waren bei dieser Temperatur und bei dem Druck von 40 Atmosphären nicht bemerkbar.

Faraday erkannte richtig, daß der Grund für das Fehlschlagen dieser Versuche nicht etwa in dem zu niedrigen Drucke, sondern in der noch nicht hinreichend niedrigen Temperatur lag, bei welcher das Gas den Zustand noch nicht erreichte, den er als den Cagniard de Latour'schen bezeichnete. Faraday hat bei dieser Gelegenheit das Prinzip der kritischen Temperatur klar erkannt und ausgedrückt, wenn auch der Name der Erscheinung anders gewählt wurde, als in der grundlegenden Abhandlung Andrews'.

Eine glänzende Bestätigung dieser Schlußfolgerung zeigten die Versuche von Natterer[2], welche zur Gewißheit machten, daß man durch bloßen Druck, selbst bei etwa 3000 Atmosphären, weder dieses Gas noch die übrigen « permanenten » verflüssigen kann.

Erst nach mehr als zwanzigjähriger Pause wurde der Versuch durch Cailletet, diesmal mit besserem Erfolg, wieder aufgenommen.

[1] Phil. Trans. (1845); Ann. de Chim. et de Phys. [3] **13**, 120 (1845); Pogg. Ann. **2**, 193 (1848).

[2] Wien. Akad. Berichte **5**, 351 (1850); **6**, 557 (1851); **12**, 199 (1854).

Cailletet[1] hatte schon bei der Kompression des Acetylens die Beobachtung gemacht, daß, wenn es bei einer beliebigen (nicht allzu hohen) Temperatur unter einen Druck gebracht wird, der zur Verflüssigung nicht ausreicht, eine plötzliche Entspannung des Gases — ein plötzliches Nachlassen des Druckes — es sofort flüssig macht.

Diese Erscheinung beruht darauf, daß das Gas durch die plötzliche (adiabatische) Ausdehnung Arbeit nach außen leistet und sich dadurch abkühlt. Seine Temperatur erniedrigt sich infolgedessen so, daß der nun vorhandene Druck schon zur Verflüssigung genügt. Bald nach dieser Beobachtung am Acetylen wendete Cailletet dieses Verfahren auch auf Sauerstoff und Kohlenoxyd an.

Er brachte in seinem Apparat diese Gase auf eine Temperatur von -29^{0} und unter einen Druck von 300 Atm., wobei sie noch gasförmig blieben. Als er dann den Druck plötzlich erniedrigte, zeigte sich ein Nebel von flüssigem Sauerstoff, beziehungsweise Kohlenoxyd.

Nachdem es Cailletet gelungen war, das so schwer koërzible Gas in « dynamischem » Zustande, wenn auch nur in geringen Quantitäten und für kurze Zeit, zu verflüssigen, wurde die Frage nach der Verflüssigung des Kohlenoxyds in statischem Zustande, d. h. in größeren Quantitäten und in Gestalt einer lange haltbaren Flüssigkeit, von Olszewski und Wróblewski[2] glänzend gelöst, indem sie das Kohlenoxyd bis auf 150 Atmosphären Druck komprimierten und bis auf

[1] Ann. de Chim. et de Phys. [5], **15,** 142 (1878).

[2] Wied. Ann. **20,** 243, 256 (1883); **25,** 399 (1885); **30,** 68 (1887); C. r. **96,** 1140, 1226 (1883); Rozpr. Akadem. Kraków, **13,** III, XXVII (1885/6).

—136° mit unter vermindertem Drucke siedendem Äthylen abkühlten.

Nach ihren ersten gemeinschaftlichen Versuchen arbeiteten Wróblewski und Olszewski getrennt in der gleichen Richtung. Sowohl Olszewski wie Wróblewski bedienten sich dabei des sogenannten Kaskadenprinzips, d. h. sie gelangten von Stufe zu Stufe, durch Anwendung immer niedriger siedender Gase bis zur Verflüssigungstemperatur des Kohlenoxyds.

Das flüssige Kohlenoxyd ist farblos und durchsichtig. Der Siedepunkt liegt nach Wróblewski [1] bei —193°, nach Olszewski [2] bei —190°.

Kohlenoxyd beginnt nach Olszewski bei 100 mm Druck und —207° zu erstarren und wird bei —211° zu einem weißen Schnee. Bei 4 mm Druck hat es die Temperatur von —220.5°.

Nach Wróblewski [3] findet das Erstarren schon bei —199° statt. Die numerischen Daten Wróblewskis sind aber mit Vorsicht zu nehmen, denn sie sind sicher weniger genau als die Olszewskis.

Wróblewski bediente sich nämlich bei seinen Temperaturmessungen eines Thermoelementes, dessen elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur ändert; er extrapolierte diese Änderung bis zu der zu messenden Temperatur, was mit einem Fehler verbunden war, da zu jener Zeit der Verlauf der erwähnten Änderung nicht genau bekannt war. Olszewski dagegen bediente sich stets eines Wasserstoffthermometers, seine Temperaturangaben waren also zuverlässig und sind es bis heute geblieben.

[1] C. r. **98,** 985 (1884); Monatshefte **6,** 236, (1885).
[2] Rozpr. Akad. Kraków, **13,** IV (1884-86); C. r. **99,** 706 (1884).
[3] C. r. **98,** 985 (1884); Monatshefte **6,** 236 (1885).

SPEZIELLER TEIL.

Es sollte untersucht werden, ob sich Kohlenoxyd bei niederen Temperaturen polymerisiert.

Die Existenz eines Polymeren $(CO)_x$ bei niederen Temperaturen erscheint nach der Konstitution des Kohlenoxyds wohl möglich.

Wie aus der Strukturformel ersichtlich, ist Kohlenoxyd eine ungesättigte Verbindung, falls man die Wertigkeit seiner Elemente wie gewöhnlich zu resp. 4 und 2 annimmt. Da nun die Existenz ganz freier Valenzen zweifelhaft ist, so pflegt man sich die Konstitution dieser Verbindung so zu erklären, daß man entweder den Sauerstoff als vierwertig oder den Kohlenstoff als zweiwertig annimmt. Wie dem auch sei, jedenfalls besitzt das Kohlenoxyd immer den Charakter einer ungesättigten Verbindung, was z. B. aus seiner Fähigkeit, Chlor direkt zu addieren, hervorgeht. Vielleicht steht auch die Fähigkeit des Kohlenoxyds, mit gewissen Metallsalzen in Lösung komplexe Verbindungen zu bilden, damit im Zusammenhang. Es sei hier nur die analytisch so wichtige Reaktion zwischen diesem Gase und der salzsauren oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung erwähnt (zuerst beobachtet von Leblanc [1]).

Außerdem vermag Kohlenoxyd sich mit verschie-

[1] C. r. **30,** 483 (1850).

denen Metallen zu flüchtigen, sogenannten Metallcarbonylverbindungen zu vereinigen, die ebenfalls durch direkte Addition der CO-Moleküle an das Metallatom entstehen, wie z. B. die bekannteste davon, das Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$.

Wird eine solche ungesättigte Verbindung bei sehr niederen Temperaturen oder ganz in der Nähe ihres normalen Siedepunktes untersucht, so kann man Anomalien erwarten, d. h. es könnten die zahlenmäßig ausgedrückten Eigenschaften in der Nähe des Siedepunktes abweichend sein, von denen bei höheren Temperaturen, z. B. der gewöhnlichen Zimmertemperatur. In der Tat haben sich solche Abweichungen des Kohlenoxydes, wie wir später sehen werden (S. 52) bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten gezeigt.

Mein Bestreben war zunächst, ein möglichst reines Gas auf chemischem Wege darzustellen. Deswegen habe ich mich bemüht, die Darstellungsmethoden eingehender zu studieren und zu bearbeiten.

Wie wir wissen, entsteht Kohlenoxyd bei der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen (Bareswil [1]), namentlich bei sehr hoher Temperatur.

Hofmann und Buff [2] stellten es dar, indem sie durch Kohlendioxyd elektrische Funken schlagen ließen. H. Ste. Claire-Deville erhielt es durch Erhitzen von Kohlendioxyd auf 1300°.

Sehr leicht entsteht es auch durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf glühende Kohle. Dem Kohlendioxyd wird dabei in der Rotglut die Hälfte des Sauerstoffes entzogen und so das Kohlenoxyd gebildet :

$$CO_2 + C = 2\,CO \quad .$$

[1] J. pharm. [3], **25,** 177 (1838).
[2] Ann. Chem. Pharm. **113,** 140 (1860).

Das Kohlendioxyd kann auch durch andere Reduktionsmittel zu Kohlenoxyd reduziert werden, vor allem durch fein verteilte Metalle in hoher Temperatur. Am besten eignet sich hierzu der Zinkstaub. Statt einen Strom Kohlendioxyd über erhitzten Zinkstaub zu leiten, kann man den letzteren zusammen mit einem Karbonat, wie Kreide, Magnesit u. a. mehr, stark erhitzen, wobei das Kohlendioxyd sozusagen in statu nascendi mit Zinkstaub in Berührung kommt.

Ferner entsteht Kohlenoxyd, wenn Metalloxyde, wie Bleioxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, in denen der Sauerstoff fest gebunden ist, mit Kohlenpulver gemengt, geglüht werden.

Zahlreiche organische Verbindungen, besonders glatt die tertiären Säuren [1], wie auch die Ameisensäure und die Oxalsäure, spalten Kohlenoxyd ab, wenn sie mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bezw. erhitzt werden.

Fownes [2] stellte es durch Erhitzen von einem Teil Blutlaugensalz und neun Teilen konzentrierter Schwefelsäure dar; zu demselben Zwecke kann auch Cyankalium verwendet werden. Die Reaktion beruht darauf, daß die dabei sich bildende Cyanwasserstoffsäure als Nitril der Ameisensäure durch die Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd, verseift wird:

$$HCN \longrightarrow HCONH_2 \longrightarrow CO + NH_3 \quad .$$

Die Methoden, deren ich mich zur Darstellung des Kohlenoxyds bediente, sind die folgenden:

1. Einwirkung der Schwefelsäure auf Oxalsäure.

[1] Vergl. zahlreiche Untersuchungen von Bistrzycki und seinen Schülern, z. B. Ber. **39,** 59 (1906).

[2] Ann. Chem. Pharm. **48,** 38 (1848); Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie [Liebig], 438 (1856).

2. Einwirkung der Schwefelsäure auf Ameisensäure.

3. Einwirkung der Schwefelsäure auf Kaliumferrocyanid.

4. Reduktion des Magnesits ($MgCO_3$) mit Zinkstaub.

5. Reduktion des Kohlendioxyds mit Zinkstaub.

6. Reduktion des Kohlendioxyds mit Kohle.

Bei allen diesen Darstellungsmethoden zeigte es sich, daß das Gas immer durch Kohlendioxyd mehr oder weniger verunreinigt war.

Das aus Oxalsäure und Schwefelsäure erhaltene Gas muß, nach der Reaktionsgleichung

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O \quad ,$$

zu 50 % aus CO_2 bestehen, das sich mittels Kalilauge entfernen läßt. Bei Verwendung von Ameisensäure fällt diese Komplikation weg, und man erhält direkt ein fast kohlensäurefreies Kohlenoxydgas. [1]

Wegen ihrer Einfachheit eignen sich diese beiden Methoden gut für Laboratoriumszwecke, sogar für größere Quantitäten, und zwar ist die Darstellung mittels Ameisensäure eine einfachere Operation. Auch durch Erhitzen von einem Teil Blutlaugensalz mit neun Teilen konzentrierter Schwefelsäure kann man einen konstanten Strom von Kohlenoxyd erhalten (s. oben). Die Reaktion kann durch Abkühlen des Kolbens unterbrochen und durch nochmaliges Erhitzen von neuem angeregt werden. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O =$$

$$= 6\,CO + 2\,K_2SO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \quad .$$

[1] Literatur: Siemiradzki, Diss. Freiburg i. d. Schw., 1907, S. 7–8; ferner Rupp, Chem. Ztg. **32**, 983 (1908); Allner, Diss. München, 1905, S. 36–37.

Das auf diese Weise dargestellte Gas ist aber nie rein. Es ist nicht nur durch Kohlendioxyd, sondern auch durch schweflige Säure verunreinigt.

Obwohl schweflige Säure und Kohlendioxyd nur am Anfang der Reaktion entstehen sollen, wie Grimm und Ramdohr [1] angeben, kann man doch nicht mit Sicherheit annehmen, daß das sich später bildende Kohlenoxyd vollständig rein sei.

Auch durch Reduktion des Magnesits ($MgCO_3$) mit Zinkstaub habe ich ein ziemlich reines Gas erhalten.

Die Darstellungsmethode besteht darin, daß man ein Gemisch von Magnesit mit Zinkstaub in einem schwer schmelzbaren Rohr im Verbrennungsofen erhitzt. Das entwickelte Gas wurde zwecks Reinigung durch Waschflaschen geleitet und im Gasometer über Wasser aufgefangen.

Da der Magnesit ein Naturprodukt ist, und man nicht sicher sein kann, ob er nicht irgendwelche Verunreinigungen enthält, welche vielleicht an sich flüchtig sind oder mit Zink bei hohen Hitzegraden Anlaß zur Bildung flüchtiger Substanzen geben könnten, so konnte man auch hier die absolute Reinheit des gebildeten Kohlenoxyds von vorn herein anzweifeln.

Nach den beiden letzten Methoden habe ich das Kohlendioxydgas reduziert und zwar zunächst mit Zinkstaub.

Zu diesem Zwecke wurde in ein schwer schmelzbares Glasrohr Zinkstaub gebracht, und zwar so, daß über diesem ein enger Kanal zum Durchstreichen des Gases frei blieb.

Das so beschickte Rohr wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt.

[1] Ann. Chem. pharm. **98,** 127 (1856).

Das eine Rohrende war mit einem Kippschen Apparat, in welchem Kohlendioxyd (welches selbstverständlich mit Wasser gewaschen wurde) entwickelt wurde, das andere mit entsprechenden Waschflaschen und einem Gassammler verbunden. Das Rohgas wies etwa 10 % CO_2 auf, was von einer unvollständigen Reduktion unter den angewendeten Versuchsbedingungen zeigte.

Ferner versuchte ich, das Kohlendioxyd mittels Kohle zu reduzieren. Man sollte erwarten, daß dies die einfachste Methode wäre.

Nach der Reaktionsgleichung sollten aus einem Vol. CO_2 2 Vol. CO entstehen, falls die Reduktion des Kohlendioxyds mit Kohle quantitativ verläuft. Um sie auszuführen, wurde ein etwa zwei Meter langes eisernes Rohr, welches vorher ausgeglüht worden war, mit Kokstücken gefüllt und in zwei hintereinanderstehenden Verbrennungsöfen erhitzt, während ein Strom von Kohlendioxyd, das wie vorher in einem Kippschen Apparat erzeugt wurde, eingeleitet wurde. Es zeigte sich nach der Analyse des Produktes, daß trotz der großen Röhrenlänge das Gas bei weitem nicht vollständig zum Monoxyd reduziert wurde, sondern noch zu etwa einem Viertel aus unverändertem Kohlendioxyd bestand.

Es wäre unzweckmäßig gewesen, bei der Reduktion mittels Zinkstaub oder glühender Kohle die Apparatur durch weitere Verlängerung des Rohres noch ungelenker zu machen, beziehungsweise durch Verringerung der Gasstromgeschwindigkeit die Darstellung zu verlangsamen, um so mehr, als auch dann der Prozentgehalt an Kohlendioxyd wohl nur verkleinert, nicht aber zum Verschwinden gebracht worden wäre. Die erforderliche völlige Entfernung des bedeutenden Kohlendioxydvolumens würde die Verwendung von mehreren

hintereinandergeschalteten Waschflaschen mit Kalilauge und einen großen Verbrauch dieses Absorptionsmittels erfordern.

Bei einer jeden dieser Methoden wurde das Gas sofort nach der Darstellung, jedoch nach Absorption des Kohlendioxyds, der Analyse unterworfen.

Sie wurde folgendermaßen ausgeführt: Es wurden zunächst ungefähr 20 cm^3 des zur Analyse bestimmten Gases in eine Hempelsche Bürette gebracht und bis auf etwa 100 cm^3 mit Luft, die durch Kalilauge geleitet wurde, verdünnt. Dann verband man diese Bürette mittels eines Kapillarröhrchens, worin sich Palladiumasbest befindet, mit einer Pipette, die mit starker Kalilauge gefüllt war, erwärmte dieses Kapillarrohr vorsichtig und ließ nun das Gas langsam durchstreichen, wobei der Palladiumasbest zu glühen begann.

Das Produkt der Verbrennung (CO_2) wurde mittels Kalilauge absorbiert. Dieser Vorgang wurde zwei- bis dreimal wiederholt, bis Volumkonstanz des geprüften Gasgemisches erreicht war. Nun wurde das Volumen abgelesen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

2 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol. (welche durch Absorption zum Verschwinden gebracht werden). Sonach beträgt das Volumen des reinen Kohlenoxyds $^2/_3$ der Kontraktion.

Die Analysen ergaben, daß von den untersuchten sechs Methoden, die von der Ameisensäure ausgehende nicht nur die bequemste ist, sondern auch das reinste Gas liefert, nämlich mit über 98 % CO-Gehalt. Ich wählte daher dieses Verfahren, um das zu untersuchende Gas darzustellen. Der in Fig. 1 abgebildete Apparat

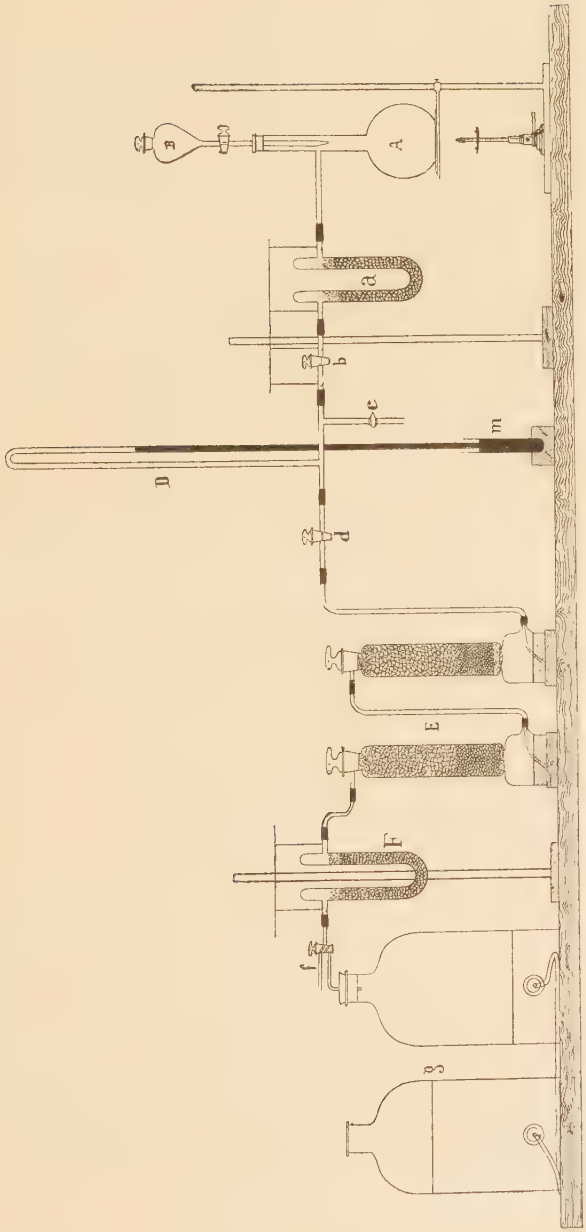

Fig. 1.

dient zur Darstellung des Rohgases. Er besteht aus einem ca. ½ Liter fassenden Destillationskolben (**A**) mit einem Kautschukstopfen, dessen Bohrung einen Tropftrichter (**B**) trägt. An das Seitenrohr des Destillationskolbens ist ein Glasperlen und Kalilauge enthaltendes **U**-Rohr (**a**) angesetzt, das mit einem offenen Manometer (**D**) verbunden ist. **E** stellt eine aus zwei Glastürmen bestehende Trockenvorrichtung vor, die auch zur Entfernung der Kohlendioxydreste dient. Ihr unterer Teil ist mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, um die Schnelligkeit des Gasstromes zu kontrollieren und die darüber befindlichen Absorptionsmittel vor dem Anziehen der Feuchtigkeit des Gasstromes (aus dem Rohr **a**) zu schützen. Der obere Teil ist zur Hälfte mit Natronkalk, darüber mit festem Kalihydrat gefüllt.

An die Trockenvorrichtung schließt sich wiederum ein mit Kalilauge beschicktes **U**-Rohr (**F**) an, das endlich mit einem Gasometer verbunden ist, welches aus zwei großen Flaschen **g**, jede von etwa 10 Liter Inhalt besteht; die unteren Tubusse derselben sind mittels eines etwa ein Meter langen Schlauches miteinander verbunden.

Durch die Hähne (**b, c, d, f**) konnte eventuell ein Teil des Apparates abgeschlossen werden.

Die Hähne **c** und **f** dienten zur Verbindung des Apparates mit je einer Wasserstrahlluftpumpe.

Der Kolben wurde mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt und in den Tropftrichter Ameisensäure (von Kahlbaum, sp. G. 1.20 bis 1.22) gegossen. Dann wurde der ganze Apparat durch den einen Schenkel des Zweiweghahnes (**f**) sorgfältig evakuiert, wobei das Quecksilber im Manometer beinahe bis zur barometrischen Höhe emporstieg.

Wenn sich das Quecksilberniveau, bei geschlossenem

Hahn **c**, einige Zeit unverändert hielt, so konnte man annehmen, daß der Apparat dicht war. Dann wurde die Ameisensäure tropfenweise eingelassen und der Kolben gelinde erwärmt.

Die Bildung des Gases konnte man an dem Sinken der Quecksilbersäule im Manometer verfolgen.

Sobald die Säule beinahe bis zum Niveau des Quecksilbers im Behälter **m** gesunken war, wurde der Hahn **b** geschlossen und der ganze Apparat durch die Hähne **c** und **f** rasch, wie oben, evakuiert. Da sich inzwischen das Gas in **A** nur langsam entwickelte, konnte man den Hahn **b** noch öffnen, bevor der Druck im Entwicklungskolben zu hoch wurde. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde das Kohlenoxyd im Gasometer über destilliertem Wasser aufgefangen.

Das Rohgas war, wie gesagt, nie ganz rein. Deshalb entschloß ich mich, zur weiteren Reinigung des Gases den physikalischen Weg zu benutzen, und zwar versuchte ich das Gas durch Zuhilfenahme sehr niedriger Temperatur zu reinigen.

Hierfür gibt es zwei Methoden:

Die erste, welche von Moissan zuerst implicite gelegentlich der Trennung von Fluor und Fluorwasserstoff im Jahre 1889 angegeben wurde, explicite aber erst 1906 [1], beruht darauf, daß man die verunreinigenden Bestandteile durch Ausfrieren, also durch fraktionierte Erstarrung entfernt.

Bei der zweiten Methode, welche zuerst Olszewski [2] bei der Reindarstellung des Äthans und Propans an-

[1] C. r. **109,** 861 (1889); ibid. **129,** 799 (1899); Ann. Chim. Phys. [6], **24,** 230 (1891); [8], **8,** 76 (1906).

[2] Bull. Int. Acad. Cracovie, Janvier (1889).

wendete, wird das verflüssigte Gas einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Diese beiden Methoden werden vielfach benutzt zur Reinigung von Gasen. Z. B. haben Ramsay und Travers auf diese Weise die inaktiven Bestandteile der Luft von einander getrennt [1], dieselben Autoren [2] sowie Adwentowski [3] reines Stickoxyd dargestellt usw.

Es sei bemerkt, daß beide Methoden, welche von Moissan und von Olszewski ungefähr gleichzeitig angegeben wurden (Olszewskis Arbeit ist elf Monate früher erschienen als die von Moissan), im Prinzip mit einander identisch sind, da eine Destillation in der Trennung zweier oder mehrerer Substanzen besteht, deren eine leichter als die andere den gasförmigen Aggregatzustand in den flüssigen oder festen verändert bezw. umgekehrt; beide Methoden beruhen also auf einer Fraktionierung.

Der in Fig. 2 abgebildete Apparat zur Reinigung von Gasen beruht auf gleichzeitiger Anwendung dieser beiden Methoden.

Er besteht aus einem großen, etwa 12 Liter fassenden und mit einem Zweiweghahn **a** versehenen Gasbehälter **G** in Form einer Flasche, deren unterer Tubus mit einer anderen, gleich großen, mittels eines Kautschukschlauches verbunden ist.

Daran ist zunächst ein mit Glasperlen und Schwefelsäure beschicktes **U**-Rohr **C** angebracht. Dieses ist mit einem offenen Vakuummeter **H** und einem **T**-Rohr, welches seinerseits mit zwei Hähnen **b**, **c** versehen ist, verbunden.

[1] Phil. Trans. **197** A, 47 (1901).

[2] Travers, Unters. von Gasen, Braunschweig (1905). S. 50 und 275.

[3] Bull. Int. Acad. Cracovie (1909), S. 742.

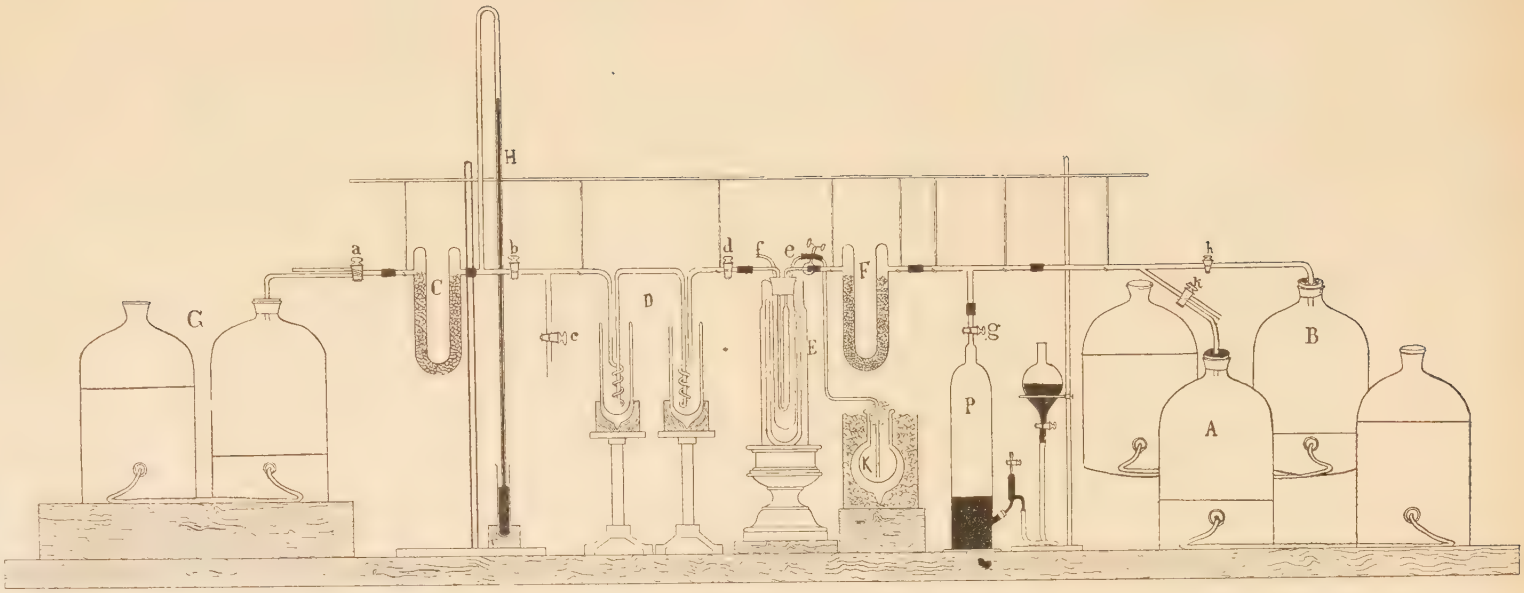

Fig. 2.

Der auf dem seitlichen Schenkel des T-Rohres befindliche Hahn **c** vermittelt den Anschluß des Apparates an eine Wasserstrahlluftpumpe. Dieses T-Rohr geht weiter in zwei zusammengelötete Schlangenrohre **D** aus Glas über. Eine jede der Glasspiralen befindet sich in einem Vakuumgefäß, welches flüssige Luft enthält.

Auf diese Weise wird das Gas teilweise gereinigt und tritt nun in das Gefäß **E**, in welchem es sich verflüssigt. An **E** schließt sich wiederum ein Glasperlen und Schwefelsäure enthaltendes U-Rohr **F**, welches endlich mit einem Quecksilbergasometer **P** und zwei Glasgasbehältern **A**, **B** in Verbindung steht, welche mit der Sperrflüssigkeit bis zum Hahn angefüllt sind. Durch die Hähne **b, d, h** können eventuell einzelne Sektionen des Apparates abgeschlossen werden.

Die Handhabung des Apparates ist ganz einfach. Die Reinigung des Gases wurde folgendermaßen durchgeführt.

Zunächst wurde die Luft aus dem Apparate durch den Hahn **c,** bei geschlossenen Hähnen **a, h** und **k,** ausgepumpt, wobei jener auf Dichtigkeit geprüft werden konnte; war der Apparat gasdicht, dann blieb der Quecksilbermeniskus nach Schließen des Hahnes **c** längere Zeit auf derselben Höhe stehen.

Darauf wurde das Gas durch Öffnen des Hahnes **a** aus dem Gasometer **G** in den Apparat langsam hineingelassen, was man am Sinken des Quecksilbers im Manometer beobachten konnte, und wiederum ausgepumpt.

Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation konnte man annehmen, daß der Apparat keine Luft mehr enthält.

Jetzt konnte man zu der eigentlichen Fraktionierung schreiten.

Die beiden zusammengelöteten Schlangenrohre **D**

und der Kondensator **E** wurden in flüssige Luft gebracht. Auf diese Weise wurde das Kohlenoxydgas, welches vorher im **U**-Rohr **C** getrocknet wurde, auch von einem Teil des nicht zu vermeidenden Kohlendioxyds durch Ausfrieren befreit. Endlich wurde das Kohlenoxyd im Kondensator verflüssigt.

Da der Siedepunkt des Kohlenoxyds etwas niedriger ist als der der gewöhnlichen, nicht speziell frisch dargestellten, flüssigen Luft, so mußte diese zur Verflüssigung des Kohlenoxyds auf eine niedrigere Temperatur gebracht werden. Aus Fig. 2 ersieht man, daß der Kondensator sich in einem vierwandigen Vakuumgefäß (Weinholdsches Gefäß) befindet, das durch einen Gummistopfen dicht verschlossen ist.

Durch diesen gehen zwei Knieröhren. Die eine, **f**, ist mit zwei zusammengeschalteten Luftpumpen verbunden ; die andere, **e**, führt zu einem doppelwandigen Vakuumballon **K**, der mit flüssiger Luft gefüllt ist.

In den Ballon **K** taucht ein Glasrohr, welches mittels eines Gummischlauches, auf dem sich ein Quetschhahn befindet, mit dem Seitenrohr **e** in Verbindung steht. Nachdem die Luft aus dem Apparat vollständig ausgepumpt ist, wird das Seitenrohr **f** mit den Luftpumpen verbunden und gleichzeitig der Quetschhahn des anderen Seitenrohres **e** geöffnet, wodurch die flüssige Luft in das Vakuumgefäß hineingesaugt wird. Sobald sich eine genügende Menge davon im Vakuumgefäß befindet, wird, während die Luftpumpen noch in Tätigkeit verbleiben, der Quetschhahn geschlossen, wobei es nötig ist, den infolge von Abkühlung steinhart gewordenen Kautschukschlauch durch rasche Erwärmung mit den Fingern zu erweichen. Die flüssige Luft läßt man jetzt unter vermindertem Druck sieden, wodurch die Tem-

peratur soweit erniedrigt wird, daß das Kohlenoxyd sich mit Leichtigkeit verflüssigt.

Auf diese Weise wurde der ganze Vorrat an Kohlenoxyd (12 Liter Gas) verflüssigt, und man konnte es jetzt fraktionieren.

Man schloß den Hahn **d** und saugte zunächst das in den Schlangenröhren **D** zur schneeweißen Masse erstarrende Kohlendioxyd mittels Luftpumpe ab, wozu selbstverständlich das Senken der Vakuumgefäße mit flüssiger Luft nötig war, um die Spiralen an der atmosphärischen Luft zu erwärmen. Dann wurde das Weinholdsche Gefäß **E** allmählich gesenkt, so daß der Kondensator nunmehr nur mit seinem Unterteil in die flüssige Luft eintauchte, und immer mehr und mehr vom verflüssigten Kohlenoxyd sich über der Oberfläche der flüssigen Luft befand.

Es stieg nun die Temperatur des Kohlenoxyds bis zu seinem Siedepunkt, und, nachdem der Hahn **h** geöffnet worden war, sammelte sich das entweichende Gas als erste Fraktion im Gasometer **B** an. Diese Fraktion enthielt die niedriger siedenden Verunreinigungen des Gases, also etwa den bei der Reaktion möglicherweise mitentstandenen Wasserstoff, den Stickstoff aus der unvermeidlichen Verunreinigung durch die Luft usw.

Nach einiger Zeit wurde der Hahn **h** geschlossen, dagegen **k** geöffnet ; die jetzt entweichende Mittelportion des Gases bestand der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd, und sie wurde im Gasometer **A** aufgefangen.

Der Rest der Flüssigkeit im Kondensator **E,** welcher milchig trübe war, enthielt den größten Teil des Kohlendioxydes des Rohgases, und diese Portion wurde durch Umstellung des Zweiweghahnes **k** ins Freie geleitet.

Das im Gasometer **A** befindliche Gas war aber noch

nicht ganz rein, und ich mußte es einer nochmaligen Fraktionierung unterwerfen, wozu ich es nochmals in das Gasometer **G** zurückleitete.

Es wurde von Neuem das Gas im Kondensator **E**, wie eben geschildert, verflüssigt, die erste Portion des wegsiedenden Kohlenoxyds in das Gasometer **B** geleitet und die mittlere Fraktion, etwa 350 cm^3, im Gasometer **P** über Quecksilber aufgefangen. Der Rest des Gases wurde in das Gasometer **A** geleitet.

Diese mittlere Portion im Quecksilbergasometer war sehr rein und konnte zu den eigentlichen Versuchen gebraucht werden.

Das Fortschreiten der Reinigung des Gases durch fraktionierte Destillation kann man sehr leicht an der Änderung des Aussehens des verflüssigten Kohlenoxydes qualitativ verfolgen.

Das Rohgas verflüssigt sich das eine Mal undurchsichtig und milchartig, ein anderes Mal war die Flüssigkeit zwar nicht milchartig, aber immerhin undurchsichtig und trübe. Das milchartige Aussehen wurde durch das beigemengte Kohlendioxyd verursacht. Nachdem das Kohlenoxyd zwei- bis dreimal verflüssigt und von dem Dioxyd befreit worden war, stellte es eine klare, farblose, wasserähnliche Flüssigkeit dar, was ein Zeichen der Reinheit des Gases ist.

Das Kohlenoxyd wurde außer von Olszewski und Wróblewski noch von Baly und Donnan [1] in flüssigem Zustande untersucht; nur von den Ersteren [2] aber wurde das Aussehen der Flüssigkeit beschrieben; nach ihnen bildet das verflüssigte Kohlenoxyd eine

[1] Trans. Chem. Soc. **81**, 607 (1902).
[2] C. r. **96**, 1140, 1226 (1883).

farblose und durchsichtige Flüssigkeit, was mit den oben angegebenen Beobachtungen vollkommen im Einklang steht.

Bestimmung der Dichte des Kohlenoxyds.

Die Dichte des Kohlenoxyds wurde schon mit großer Genauigkeit von Rayleigh[1] und Leduc[2] bestimmt.

Meine Bestimmungen, welche keinen Anspruch auf eine so hohe Präzision erheben, wie sie von den beiden genannten Forschern, besonders aber von dem ersteren, erreicht wurde, sind nur deshalb ausgeführt worden, um einen indirekten und orientierenden Aufschluß über den Reinheitsgrad des Gases zu erhalten. Die Bestimmungen der Dichte des Kohlenoxyds wurden nach der Methode vorgenommen, welche Ramsay und Travers[3] bei den seltenen atmosphärischen Gasen angewendet hatten. Der hierzu dienende Apparat ist bekannt, unter anderen aus der Beschreibung, die sich in dem zitierten Werke von Travers befindet; ein nochmaliges Eingehen in die Einzelheiten der Konstruktion ist also, unter Hinweis auf die Originalarbeit, überflüssig.

Wie bekannt, ist die Dichte einer Substanz das Verhältnis zwischen der Masse dieser Substanz, welche ein bestimmtes Volumen einnimmt, und der Masse eines gleichen Volumens eines Normalstoffes.

Die Dichtebestimmung eines Gases besteht dementsprechend im allgemeinen darin, daß man das Gas in einem Kölbchen von bekanntem Fassungsraum unter

[1] Proc. Roy. Soc. **62,** 204 (1897).

[2] C. r. **115,** 1072 (1892); **126,** 413 (1898).

[3] Travers, Experimentelle Unters. v. Gasen, Braunschweig, 1905, S. 121 ff.

bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen wägt. Es wurde zuerst das Litergewicht von Kohlenoxyd bestimmt und hieraus seine Dichte in Bezug auf die Luft ermittelt.

Die Bestimmung des Gewichtes eines Liters Kohlenoxyd wurde folgendermaßen durchgeführt:

Zuerst wurde das Meßkölbchen gründlich gereinigt, getrocknet und sein Fassungsraum mit großer Genauigkeit bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Meßkölbchen evakuiert und gewogen, dann mit luftfreiem Wasser gefüllt und von neuem gewogen, natürlich unter Berücksichtigung der Temperatur.

Die Differenz der beiden Wägungen liefert uns direkt den Fassungsraum des Kölbchens, ausgedrückt mittels der Masse des Wassers, woraus sich in diesem Falle bei der Temperatur von 20° das Volumen von 98.6862 cm^3 ergab.

Nach der Bestimmung des Fassungsraumes des Kölbchens wurde es sorgfältig gereinigt, getrocknet, evakuiert und dann mit Kohlenoxyd gefüllt.

Darauf wurde es unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes gewogen.

Aus der Gewichtsdifferenz des leeren und des mit Kohlenoxyd gefüllten Kölbchens wird die Menge des eingeführten Gases ermittelt.

Aus dieser Zahl und dem bekannten Fassungsraum des Kölbchens wurde dann das Gewicht von einem Liter Kohlenoxyd unter normalen Bedingungen berechnet. Auf Grund des so bestimmten Gewichtes eines Liters Kohlenoxyd und des bekannten Gewichtes eines Liters Luft wurde die Dichte des Kohlenoxyds, bezogen auf Luft, berechnet.

In der unten stehenden Tabelle sind die erhaltenen Daten zusammengestellt.

Gewicht des leeren Kölbchens . .	22.8398	22.8658	22.8660	22.8652	22.8761	22.8762
Temperatur d. Gases im Kölbchen	18.3°	21.1°	21.4°	16.7°	17.3°	17.4°
Barometerstand	708.95	713.50	712.77	706.45	709.40	707.50
Temperatur des Barometers . . .	18.0°	21.8°	21.2°	17.4°	17.4°	17.4°
Gewicht des Kölbchens mit Gas .	22.9474	22.9730	22.9730	22.9730	22.9852	22.9839
Gewicht des Gases allein	0.1076	0.1072	0.1070	0.1078	0.1081	0.1077
Gewicht eines Liters Kohlenoxyd.	1.25080	1.25086	1.25100	1.25070	1.25150	1.25060
Dichte des Kohlenoxyds	0.967161	0.967207	0.967315	0.967084	0.967702	0.967006

Als Mittelwert des Gewichtes eines Liters Kohlenoxyd erwies sich:

1.25091 g.

Als Mittelwert der Dichte des Kohlenoxyds:

0.967246.

Die Dichte des Kohlenoxyds beträgt nach Rayleigh 0.96716, nach Leduc —0.96702. Die von mir ermittelte Dichte ist etwas größer als die von Rayleigh angegebene, was wohl in der geringeren Genauigkeit der Methode liegt, nach welcher man mit kleinen Gasmengen unter vereinfachten Versuchsbedingungen arbeitet; das erzielte Resultat kann aber in Bezug auf den angestrebten Zweck als zufriedenstellend bezeichnet werden. Daß die Zahl von Leduc noch niedriger ist als die von Rayleigh liegt wohl in einem Rechenfehler von Leduc, wie Travers[1] auseinandersetzt.

Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des Kohlenoxyds bei niederen Temperaturen.

Es ist bekannt, daß die Gase bei sinkender Temperatur Abweichungen von den einfachen idealen Gasgesetzen aufweisen. Das läßt sich leicht durch die Annäherung an die Verflüssigungstemperatur erklären, die auf den Ausdehnungskoeffizienten des Gases von Einfluß sein muß.

Eine noch größere Abweichung als sonst könnte man bei Gasen erwarten, deren Molekularbau freie Valenzen vermuten läßt, denn bei solchen Gasen ist eine zunehmende Association bezw. Polymerisation der

[1] Exp. Unters. von Gasen, S. 130.

Moleküle bei Temperaturerniedrigung nicht ausgeschlossen.

Von den permanenten Gasen kommen hiebei das Stickoxyd und das Kohlenoxyd in Betracht, bei denen in der Tat eine, bezw. zwei Valenzen frei zu sein scheinen.

Die ersten hierauf bezüglichen Arbeiten beziehen sich auf das Stickoxyd, welches auch sonst ein anormales Verhalten bei niedrigen Temperaturen aufweist, indem seine Dampfdruckkurve diejenige des Methans schneidet.

Olszewski[1] verglich im Jahre 1885 indirekt die Ausdehnungskoeffizienten des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Stickoxydes mit dem des Wasserstoffs, indem er die genannten Gase zur Füllung von Thermometern verwendete und mit diesen die Temperaturen des flüssigen Äthylens zwischen -30^{0} und -150^{0} maß.

Es stellte sich heraus, daß die mittels der genannten Gase bestimmten Temperaturen tatsächlich zu niedrig waren, und daß die Abweichung mit der Temperaturabnahme zunahm, was von einem, wenn auch geringen Anwachsen des Ausdehnungskoeffizienten zeugt. Zwei Jahre darauf untersuchten V. Meyer und Daccomo[2] das Stickoxyd, indem sie es bis etwa -78^{0} abkühlten. Sie benutzten dazu zwei kleine Thermometergefäße von ganz gleichem Inhalt, die mit Gasbüretten verbunden waren. Das eine Thermometergefäß war mit Stickoxyd, das andere mit Luft gefüllt. Nach dem Abkühlen wurde die Kontraktion des Stickoxyds und der Luft beobachtet. Es wurde festgestellt, daß das Aufsteigen der Schwefelsäure, welche als Sperrflüssigkeit

[1] Rozprawy d. Akad. Krakau, **14,** 283 (1886).
[2] Lieb. Ann. **240,** 326 (1887).

diente, in den beiden Büretten bis zu dieser Temperatur (—78°) gleichmäßig vor sich ging, woraus geschlossen werden konnte, daß die Dichte des Stickoxyds bis zu dieser Temperatur normal blieb.

Ebenso untersuchte Adwentowski[1] das Stickoxyd und bediente sich derselben Methode wie die oben genannten Forscher. Er untersuchte das Stickoxyd bei verschiedenen Temperaturen, sogar bei der Siedetemperatur, ging also in seinen Untersuchungen viel weiter als die letztgenannten Forscher.

Dabei kühlte er die beiden Thermometergefäße in Petroleumäther ab, dessen Temperatur durch Zufließen von flüssiger Luft entsprechend erniedrigt werden konnte. Adwentowski kam zu demselben Schluß wie V. Meyer und Daccomo, d. h., daß die Dichte des Stickoxydes bei sehr niedrigen Temperaturen wesentlich unverändert blieb, daß also keine Polymerisation stattgefunden hatte. Eine sehr geringe Polymerisation ist zwar nicht ausgeschlossen, die betreffenden von Adwentowski gefundenen Abweichungen scheinen ihm aber innerhalb der Versuchsfehlergrenzen zu liegen.

Bei meinen Untersuchungen bediente ich mich anfangs eines ähnlichen Apparates wie die oben genannten Forscher, ich mußte ihn jedoch im Laufe der Arbeit vielfach modifizieren.

Er besteht, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, aus einer mit Quecksilber gefüllten vorher genau kalibrierten Gasbürette **A,** die mit Kohlenoxyd gefüllt wurde.

An die Bürette ist ein Thermometergefäß **c** aus Glas gelötet.

Dieses Gefäß ist sehr sorgfältig mit Quecksilber kali-

[1] Bull. Int. Acad. Cracovie, Novembre 1909, p. 742.

briert und faßt bis zum Hahn **c** bei der Temperatur von 15.3° genau

28.056 cm³.

Das mit der Bürette verbundene Kapillare **T**-Rohr besitzt noch zwei Hähne, **c** und **d,** von denen der eine,

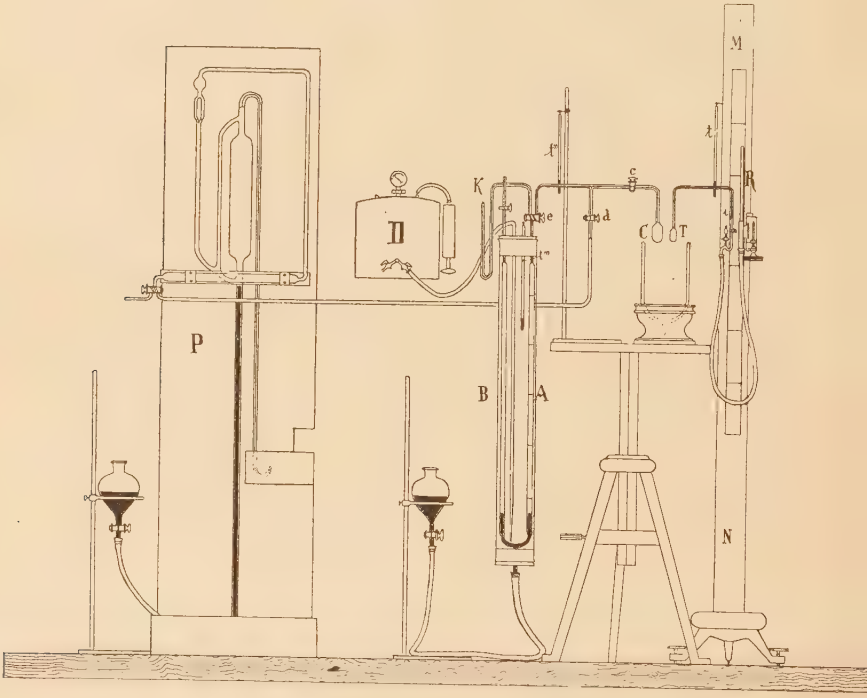

Fig. 3.

d, durch ein Glasrohr mit einer Quecksilberluftpumpe **P** verbunden ist.

Der Raum zwischen den Hähnen **c, d, e** wurde von Fall zu Fall kalibriert, da das Thermometer oberhalb des Hahnes einige Male an die Bürette angeschmolzen bezw. weggeschnitten werden mußte und das Volumen

dementsprechend bei vierschiedenen Experimenten etwas variierte.

Die ganze Bürette befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Mantel **B**. Um die Temperatur des im Mantel befindlichen Wassers gleichmäßig zu verteilen, wurde durch den oberen Korkstopfen ein Glasrohr gesteckt, welches durch die ganze Länge des Mantels ging und unten in eine Spitze ausgezogen war. Dieses Glasrohr stand durch einen Kautschukschlauch mit einem Luftkessel **D** in Verbindung. Es wird Luft in diesem Kessel hineingepumpt, bis das oben befindliche Manometer ungefähr 2 Atm. Druck zeigt.

Dann wird der Hahn des Luftkessels vorsichtig geöffnet und die unter Druck befindliche Luft in den Mantel hineingeleitet, wodurch ein stetiges Durchmischen des Wassers erfolgt und die Temperatur in der ganzen Höhe des Wasserzylinders recht gleichmäßig ist ; die verwendete Luft entweicht durch einen Schlitz im oberen Korkstopfen des Zylinders **B.** Die Temperatur des Bades im Mantel wurde mittels eines darin befindlichen Thermometers t''' gemessen. Neben dem Thermometergefäß **C,** welches mit Kohlenoxyd gefüllt ist, befindet sich noch ein kleines mit Helium gefülltes Thermometergefäß **T.**

Die beiden Thermometergefässe sind in einem versilberten Vakuumgefäß untergebracht.

Dieses Heliumthermometer, das zur Messung der Temperatur des Kältebades dient, ist folgendermaßen eingerichtet :

Der Fassungsraum des cylindrischen Heliumgefäßes beträgt 2.4400 cm^3 bei der Temperatur von 17.0°.

Das Volumen der sich daran anschließenden Kapillare, welche bei **i** eine Marke besitzt, beträgt bei derselben Temperatur 0.0458 cm^3.

Das Helium [1] wurde aus Cleveit durch Erhitzen im Vakuum ohne Schwefelsäure dargestellt. Das Rohgas wurde wie gewöhnlich durch glühendes Kupfer, glühendes Kupferoxyd und Kaliumhydroxyd vorgereinigt, mit Sauerstoff gefunkt, darauf mittels Phosphor vom Sauerstoff befreit ; der Rest der eventuell noch vorhandenen Beimengungen wurde mittels Holundermarkkohle, die durch flüssige Luft abgekühlt wurde, entfernt, wobei nur die ersten Portionen des aus dem Ausfrierungsgefäße entweichenden Gases, also nach einer Art Fraktionierung, zur Verwendung kamen. Der Druck, unter dem sich das Helium bei 0° befand, betrug 1198.3 mm. Bei der Bestimmung der Temperatur bediente ich mich der folgenden Formel :

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H_t} \left(1 + \frac{v}{V} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\vartheta} \cdot \frac{H_t}{H_0} \right) ,$$ wo

H_0 — Druck in mm bei 0°,

H_t — Druck in mm bei der zu messenden Temperatur,

α — der Ausdehnungskoeffizient des Heliums [2] 0.0036628,

γ — der Ausdehnungskoeffizient des Glases [3],

v — das Volumen der Kapillare,

V — das Volumen des Gefäßes,

ϑ — die Temperatur der Kapillare ist.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt.

Zuerst wurde die Bürette mit Kohlenoxyd gefüllt und dessen Volumen, mit Hilfe eines vertikal ver-

[1] Für diese Heliumprobe bin ich Herrn Stud. chem. Janczewski zum Dank verpflichtet.

[2] Travers und Jaquerod, Phil. Trans. **200** A, 105 (1902).

[3] Travers, Exp. Unters., Seite 132.

schiebbaren Fernrohrs, sowie die Temperatur des im Mantel befindlichen Wassers abgelesen.

Dann wurde bei geschlossenem Hahn **e** die Kapillare sowie das Thermometergefäß **C** mittels der Quecksilberpumpe sorgfältig evakuiert.

Darauf schloß ich die Hähne **c** und **d** und öffnete den Hahn **e,** wobei das Kohlenoxyd in die Kapillare eintrat. Jetzt wurde das Gasvolumen sowie die Temperatur im Mantel abgelesen. Hierauf ließ ich das Kohlenoxyd in das Thermometergefäß **C** hinein, indem ich den Hahn **c** öffnete und abermals das Gasvolumen, die Temperatur im Mantel sowie die Temperatur des im Thermometergefäß jetzt befindlichen Gases ablas und notierte. Zu dem letzteren Zwecke wurde ein genaues Quecksilberthermometer verwendet, dessen Gefäß sich dicht neben dem Kohlenoxydgefäß befand.

Jetzt drehte ich den Zweiweghahn **e** so um, daß die Bürette mit der Heberkapillare **K** in Verbindung stand.

Durch diesen Heber wurde eine neue Portion Kohlenoxyd nach dem von Travers[1] beschriebenen Verfahren in die Bürette hineingeleitet (und zwar durch Eintauchen des Hebers in einen Quecksilbertrog und Stülpen des Kohlenoxyd enthaltenden Gasröhrchens darüber) und das Volumen sowie die Temperatur festgestellt.

Es wurden Versuchsserien auf vier verschiedenen Temperaturstrecken ausgeführt, deren Resultate weiter unten tabellarisch zusammengestellt sind.

Die erste Versuchsreihe bezieht sich auf die Temperaturstrecke von Zimmertemperatur bis -190^{0}, die zweite auf die Strecke von der Zimmertemperatur bis etwa -150^{0}, die dritte von der Zimmertemperatur bis

[1] Exp. Unters., Seite 27.

-80^{0} und endlich die letzte von der Zimmertemperatur bis 0^{0}.

Die Temperatur wurde in den drei ersten Fällen natürlich mittels des Heliumthermometers bestimmt, was übrigens in den Tabellen angedeutet ist, wo sich auch der Barometerstand angegeben befindet.

Da die Zahl der bei einer jeden Bestimmung nötigen Ablesungen recht groß war (es waren die Höhen von drei Quecksilbersäulen sowie drei Quecksilberthermometer abzulesen), so mußte dabei ein zweiter Beobachter behilflich sein.

Als Kältebad diente in der ersten Versuchsreihe flüssige Luft ; in der zweiten bediente ich mich des käuflichen Pentans, welches sich in einem Bade aus flüssiger Luft befand und dessen Temperatur um -150^{0} oszillierte.

Weitere Versuche wurden bei der Temperatur des festen Kohlendioxyds ausgeführt.

Näheres über die Ausführung der angedeuteten Experimente findet sich in den folgenden Abschnitten.

Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Es wird zunächst das Thermometergefäß **C** in flüssige Luft getaucht und das Verhalten des Kohlenoxyds beobachtet. Das Quecksilber in der Bürette muß in beiden Röhren auf das gleiche Niveau gebracht werden, was durch Heben oder Senken des Behälters geschehen sollte.

Dies gelang aber bei meinen ersten Versuchen nicht, denn es herrschte in der Bürette ein Unterdruck, auch wenn das Quecksilber darin bis beinahe zum Hahn **c** hinaufgestiegen war. Deshalb ließ ich eine neue Portion des Gases (ungefähr 30 cm^{3}) in die Bürette hinein, aber

auch in diesem Falle konnte ich nicht das gleiche Niveau in der Bürette und im Seitenrohr erreichen.

Bei näherer Betrachtung stellte sich heraus, daß einfach der Siedepunkt der flüssigen Luft niedriger war als der Siedepunkt des Kohlenoxyds, und daß sich infolgedessen ein Teil des Gases verflüssigt hatte.

Da nun unter solchen Umständen die Messungen nicht hätten ausgeführt werden können, so mußte man, um die Verflüssigung zu vermeiden, die Temperatur der flüssigen Luft erhöhen. Da sich nun der Siedepunkt der flüssigen Luft mit der Zeit ändert, nämlich von anfangs fast -194° bis schließlich etwa -183°, indem der zuerst im Überschuß befindliche Stickstoff allmählich entweicht und ein sauerstoffreicheres Gemisch zurückbleibt, lag der Gedanke nahe, sich einer solchen flüssigen Luft zu bedienen, welche bereits vor längerer Zeit, mindestens am Tage vorher, dargestellt worden war, und deren Zusammensetzung einen größeren Prozentsatz Sauerstoff aufwies.

Die Temperatur ist dabei in der Regel etwa -190°, wobei unter dem Freiburger Barometerdruck keine Verflüssigung des Kohlenoxyds mehr stattfindet.

Auf Grund der in der Tabelle 1 angegebenen Daten wurde der Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds bei konstantem Drucke berechnet.

Die erhaltenen Daten stimmen, wie man aus der Tabelle II ersehen kann, unter einander recht gut überein.

TABELLE I.

Darstellungsmethode	Gasvolumen in der Bürette bei geschlossenem Hahn e	t°	Gasvolumen nach Öffnung des ersten Hahnes e	t°	Gasvolumen nach Öffnung des zweiten Hahnes e	t°	Temperatur des Thermometergefäßes	Gasvolumen nach Einleiten einer neuen Portion d. Gases	t°	Gasvolumen bei der Temperatur der flüssigen Luft	t°	Barometerstand	Helium-Thermometer H_o	Helium-Thermometer H_t	Temperatur der flüssigen Luft
Ameisensäure	94.50	16.90	94.13	16.90	66.29	17.00	17.00	92.36	17.20	16.10	17.29	710.07	1198.0	363.1	— 191.64
»	»	»	»	»	»	»	»	91.51	16.40	16.50	16.70	714.90	»	366.7	— 190 82
»	92.40	17.35	92.06	17.50	64.20	17.56	17.85	89.90	17.60	16.35	17.80	715.50	1198.4	370.3	— 190.04
»	»	»	»	»	»	»	»	88.81	16.10	16 48	16.00	716.20	1198.3	374.9	— 188.99
»	89.89	15.35	89.50	15.42	61.60	15.50	15.80	94.76	15.70	20.19	16.08	708·10	1198.6	362.3	— 190.94
»	»	»	»	»	»	»	»	94.83	15.90	19.80	16.30	706.90	1198.5	364.7	— 191.31
»	92.68	16.40	92.29	16.43	64.39	16.50	16.95	96.80	16.95	21.79	16.85	705.95	1198.1	366.7	— 190.83
»	»	»	»	»	»	»	»	95.61	15.40	22.74	15.54	706.47	1198.4	372.6	— 189.52
»	99.69	14 50	99.32	14.60	71.50	14.70	15.50	92.30	14.80	22.61	15.18	710.40	1198.2	382.5	— 187.28

TABELLE II.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
+ 17.29° bis — 191.64°	0.00373699
+ 16.70° bis — 190.82°	0.00373804
+ 17.80° bis — 190.04°	0.00373992
+ 16.00° bis — 188.99°	0.00373300
+ 16.08° bis — 190.94°	0.00373496
+ 16.30° bis — 191.31°	0.00373368
+ 16.85° bis — 190.83°	0.00373768
+ 15.54° bis — 189.52°	0.00373575
+ 15.18° bis — 187.28°	0.00373468

Mittelwert $\alpha_v = 0\ 0037360_8$

Versuche
in durch flüssige Luft gekühltem Pentan.

Nach den Versuchen mit flüssiger Luft wandte ich mich zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des Kohlenoxyds bei höheren Temperaturen.

Wie gesagt, war es schwer, ein entsprechendes Kältebad zu finden, um die Temperatur mäßig zu erhöhen.

Hierzu bediente ich mich eines Bades aus Pentan («für photometrische Zwecke», von Kahlbaum bezogen).

Die Abkühlung geschah nicht durch direktes Eintauchen des Pentangefäßes in flüssiger Luft, denn auf diese Weise würde man eine Ausgleichung der Temperaturen, nicht aber die angestrebte Erhöhung derselben um etwa 40° erreichen. Hierzu erschien es als zweck-

mäßig, einen isolierenden Luftraum zwischen das Kältebad und das Pentanbad einzuschalten. Zu diesem Zwecke wurden zwei weite, reagensglasartige, zylindische Gefäße aus Glas, von etwa 6 cm Durchmesser benutzt, welche axial in einander befestigt waren. Ihr Wändeabstand betrug ungefähr 2 mm. Das innere Gefäß, in dem sich das Kohlenoxydgefäß, das Heliumthermometer und ein Rührer befanden, wurde mit Pentan gefüllt. Das Ganze wurde in flüssige Luft getaucht.

Die auf diese Weise erzeugte Temperatur konnte selbstverständlich nicht konstant sein, was die Ablesung des Volumens in der Bürette wie auch des Heliumthermometers bedeutend erschwerte; die Temperatur sank aber so langsam, daß die Ausführung der Bestimmung wohl möglich war, umso mehr als die Anwesenheit eines zweiten Beobachters ein rasches Arbeiten erlaubte, bei welchem die Temperaturänderung keinen merklichen Betrag erreichte.

Anfangs waren die erhaltenen Resultate unvergleichbar, aber endlich gelang es nach mehreren Versuchen, eine Serie von Bestimmungen auszuführen, welche unter einander recht übereinstimmende Resultate ergaben.

Aus den in der Tabelle III angegebenen Daten wurde der Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds berechnet, wobei sich die in Tabelle IV zusammengestellten Resultate ergeben haben.

TABELLE III.

Darstellungsmethode	Gasvolumen in der Bürette bei geschlossenem Hahn e	t°	Gasvolumen nach Öffnung des ersten Hahnes e	t°	Gasvolumen nach Öffnung des zweiten Hahnes e	t°	Temperatur des Thermometergefäßes	Gasvolumen bei der Temperatur des Kältebades	t°	Helium-Thermometer H_o	Helium-Thermometer H_t	Temperatur des Kältebades	Barometerstand
Ameisensäure	86.30	15.60	85.89	15.62	58.05	15.80	16.45	22.21	16.15	1198.3	571.5	144.43	699.8
»	»	»	»	»	»	»	»	20.91	16.16	»	559.7	— 147.11	»
»	»	»	»	»	»	»	»	18.60	»	»	542.1	— 151.11	»
»	»	»	»	»	»	»	»	17.00	16.20	»	529.7	— 153.93	»
»	»	»	»	»	»	»	»	16.68	»	»	527.1	— 154.52	»
»	»	»	»	»	»	»	»	16.51	16.25	»	525.9	— 154.80	»
»	»	»	»	»	»	»	»	21.50	16.50	»	564.2	— 146.09	»
»	»	»	»	»	»	»	»	19.60	16.55	»	548.9	— 149.57	»
»	»	»	»	»	»	»	»	18.31	»	»	538.9	— 151.84	»

TABELLE IV.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
+ 16.15° bis — 144.43°	0.00372474
+ 16.16° bis — 147.11°	0.00372047
+ 16.16° bis — 151.11°	0.00372474
+ 16.20° bis — 153.93°	0.00372386
+ 16.20° bis — 154.52°	0.00372133
+ 16.25° bis — 154.80°	0.00372126
+ 16.50° bis — 146.09°	0.00371913
+ 16.55° bis — 149.57°	0.00372024
+ 16 55° bis — 151.84°	0.00372037

Mittelwert $\alpha_v = 0\ 0037217_9$

Versuche bei den Temperaturen des siedenden Kohlendioxydes und des schmelzenden Eises.

Darauf wurden die Bestimmungen in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther ausgeführt.

Tabelle V gibt die Versuchsdaten an. Die daraus abgeleiteten Werte des Ausdehnungskoeffizienten enthält die Tabelle VI.

Auf ähnliche Weise wurden die Bestimmungen zwischen 0° und Zimmertemperatur ausgeführt, indem ich zuerst das Volumen bei Zimmertemperatur ablas, dann das Thermometergefäß in schmelzendes Eis eintauchte und das Volumen des Gases ermittelte. Tabelle VII enthält die Versuchsdaten; die daraus berechneten Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

TABELLE V.

Darstellungsmethode	Gasvolumen in der Bürette bei geschlossenem Hahn **e**	t°	Gasvolumen nach Öffnung des ersten Hahnes **e**	t°	Gasvolumen nach Öffnung des zweiten Hahnes **e**	t°	Temperatur des Thermometergefäßes	Gasvolumen bei der Temperatur des Kältebades	t°	Helium-Thermometer		Temperatur des Kältebades	Barometerstand
										H_o	H_t		
Ameisen-säure	63.98	17.90	63.57	17.90	35.41	17.95	18.00	21.20	18.20	1198.3	851.2	— 80.41	717.9
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	851.4	80.37	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	851.2	— 80.41	»
»	»	»	»	»	»	»	»	21.20	18.30	»	851.0	— 80.46	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	— 80.46	»
»	65.20	18.20	64 79	18.20	36.63	18.35	18.50	22.37	18.53	»	851.4	— 80.37	715.2
»	»	»	»	»	»	»	»	22.38	18.54	»	851.7	— 80.30	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	851.8	— 80.28	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	851.5	80.35	»

TABELLE VI.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
+ 18.20° bis — 80.41°	0.00371576
+ 18.20° bis — 80.37°	0.00371760
+ 18.20° bis — 80.41°	0.00371580
+ 18.30° bis — 80.46°	0.00371530
+ 18.30° bis — 80.46°	0.00371530
+ 18.53° bis — 80.37°	0.00371638
+ 18.54° bis — 80.30°	0.00371689
+ 18.54° bis — 80.28°	0.00371781
+ 18.54° bis — 80.35°	0.00371508
	Mittelwert $\alpha_v = 0.0037162_1$

TABELLE VII.

Darstellungsmethode	Gasvolumen in der Bürette bei geschlossenem Hahn **e**	t°	Gasvolumen nach Öffnung des ersten Hahnes **e**	t°	Gasvolumen nach Öffnung des zweiten Hahnes **e**	t°	Temperatur des Thermometergefäßes	Gasvolumen bei 0°	t°	Zimmertemperatur	Barometerstand
Ameisensäure	65.20	18.20	64.79	18.20	36.63	18.35	18.50	35.06	18.54	18.54	715.2
»	»	»	»	»	»	»	»	35.07	18.63	18.63	»
»	63.98	17.90	63.57	17.90	35.41	17.95	18.00	33.88	18.35	18.35	717.9
»	»	»	»	»	»	»	»	33.89	18.42	18.42	»
»	»	»	»	»	»	»	»	33.90	18.51	18.51	»

TABELLE VIII.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
+ 18.35° bis 0° . . .	0.00368283
+ 18.42° bis 0° . . .	0.00368187
+ 18.51° bis 0° . . .	0.00368125
+ 18.54° bis 0° . . .	0.00368123
+ 18.64° bis 0° . . .	0.00368062

Mittelwert $\alpha_v = 0.0036815_6$

Wie man aus den vorstehenden Tabellen ersehen kann, ändert sich der Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds merklich. Je mehr man sich dem Siedepunkt des Kohlenoxyds nähert, desto mehr ändert sich seine Dichte, und der Ausdehnungskoeffizient fällt immer größer aus, was zu dem folgenden Schluß führt:

Das Gas besitzt bei niederen Temperaturen eine größere Dichte als bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar nimmt die Dichte in etwas höherem Maße zu, als aus dem Gay-Lussacschen Gesetz folgen würde. Diese relativ geringe Abweichung vom theoretischen Verhalten könnte man zwar durch die Annahme einer Association der Moleküle erklären, aber auch bis zu einem gewissen Grade durch die Nähe der Verflüssigungstemperatur, bei welcher die einfachen Gasgesetze nicht mehr genau gelten.

In den obigen Tabellen sind die Ausdehnungskoeffizienten des Kohlenoxyds angegeben, welche von der Zimmertemperatur an bis zur Temperatur des betreffenden Kältebades gemessen wurden.

Um diese Ausdehnungskoeffizienten in engeren Strecken zu ermitteln, und zwar zwischen den Tempe-

raturen der Bäder, muß man sie auf entsprechende Weise umrechnen, was zweckmäßig mittels der Gay-Lussacschen Formel geschieht.

Wenn wir mit α_1, α_2, α_3, α_4 die resp. Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Temperaturen $+18^0$ bis 0^0, $+18^0$ bis -80^0, $+18^0$ bis -150^0 und $+18^0$ bis 190^0 bezeichnen, so ist es klar, daß der erste Koeffizient identisch ist mit dem nach dem obigen Absatz formulierten, da er für eine Strecke zwischen zwei benachbarten Badtemperaturen gilt.

Für die Temperaturstrecke 0^0 bis -80^0 ist es bereits anders.

Das Volumen des Gases bei dieser unteren Temperatur ist gleich

$$V_{-80^0} = V_0(1 + \alpha_\beta . - 80^0) ,$$

wenn wir mit α_β den gesuchten Koeffizienten bezeichnen.

Dieses Volumen kann aber auch auf andere Weise berechnet werden, mit Hilfe der von uns bereits bestimmten Konstanten, indem man das Gasvolum zuerst von 0^0 auf $+18^0$ erwärmt (Ausdehnungskoeffizient α_1 auf der Strecke $+18^0$ bis $0^0 = 18^0$) und dann von dieser Temperatur auf -80^0 bringt (Ausdehnungskoeffizient α_2 auf der Strecke $+18^0$ bis $-80^0 = 98^0$) :

$$V_{-80^0} = V_0(1 + \alpha_1 . 18 - \alpha_2 . 98) ,$$

Da nun die auf beiden Wegen berechneten Volumina einander gleich sein müssen, so haben wir

$$V_0(1 - \alpha_\beta . 80) = V_0(1 + \alpha_1 . 18 - \alpha_2 . 98) ,$$

woraus unmittelbar folgt

$$\alpha_\beta = \frac{\alpha_2 . 98 - \alpha_1 . 18}{80} .$$

Auf ähnliche Weise erhält man

$$\alpha_\gamma = \frac{\alpha_3 \cdot 168 - \alpha_2 \cdot 98}{70}$$

und

$$\alpha_\delta = \frac{\alpha_4 \cdot 208 - \alpha_3 \cdot 168}{40}$$

oder allgemein:

$$\alpha_\mu = \frac{\alpha_m(t_m + t_1) - \alpha_{m-1}(t_{m-1} + t_1)}{t_m - t_{m-1}},$$

wobei zu bemerken ist, daß die oben verwendeten Zahlen 80, 98, 18, 168 u. s. w. bloß Annäherungszahlen sind, die der Vereinfachung wegen bei der Ableitung der Formeln genommen wurden. In Wirklichkeit werden Werte verwendet, welche sich als Durchschnitte aus den oben angegebenen Tabellen ergeben.

In den untenstehenden Tabellen sind die erhaltenen Daten zusammengestellt.

TABELLE IX.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
0° bis — 80.41° . .	0.00372355
0° bis — 80.37° . .	0.00372577
0° bis — 80.41° . .	0.00372355
0° bis — 80.46° . .	0.00372297
0° bis — 80.46° . .	0.00372297
0° bis — 80.37° . .	0.00372379
0° bis — 80.30° . .	0.00372504
0° bis — 80.28° . .	0.00372618
0° bis — 80.35° . .	0.00372281
Mittelwert 0° bis — 80.38°	Mittelwert $\alpha_\beta = 0.0037240_7$

TABELLE X.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
— 80 38° bis — 144.43°	0.00373761
— 80.38° bis — 147.11°	0.00372720
— 80.38° bis — 151.11°	0.00373690
— 80.38° bis — 153.93°	0.00373392
— 80.38° bis — 154.52°	0.00372803
— 80.38° bis — 154.80°	0.00372783
— 80.38° bis — 146.09°	0.00372344
— 80.38° bis — 149.57°	0.00372590
— 80.38° bis — 151.84°	0.00372583
Mittelw. −80.38° bis −150.38°	Mittelwert $\alpha_\gamma = 0.0037296_3$

TABELLE XI.

Temperaturgrenzen	Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds
— 150.38° bis — 191.64°	0.00379874
— 150.38° bis — 190.82°	0.00380517
— 150.38° bis — 190.04°	0.00381679
— 150.38° bis — 188.99°	0.00378133
— 150.38° bis — 190.94°	0.00378908
— 150.38° bis — 191.31°	0.00378212
— 150.38° bis — 190.83°	0.00380947
— 150.38° bis — 189.52°	0.00379494
— 150.38° bis — 187.28°	0.00379276
Mittelw. −150.38 bis −190.15°	Mittelwert $\alpha_\delta = 0.0037967_1$

TABELLE XII.

Für die Temperaturstrecken (im Mittel)	wurde der Ausdehnungskoeffizient (im Mittel) gefunden
+ 18.49° bis 0°	0.0036815_6
0° bis — 80.38°	0.0037240_7
— 80.38° bis — 150.38°	0.0037296_3
— 150.38° bis — 190.15°	0.0037967_1

Bestimmung der Dampfspannungen des Kohlenoxyds.

Nachdem der Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden war, wandte ich mich den Bestimmungen der Dampfspannungen zu.

Diese können bei niederen Temperaturen und bei Drucken, welche kleiner sind als eine Atmosphäre, auf zweierlei Weise durchgeführt werden.

Es wird nach der einen Methode eine größere Menge Gas in einem gasdicht verschließbaren Behälter verflüssigt, in welchen ein Thermometer taucht, und welcher mit einem Vakuummeter sowie mit einer energisch wirkenden Luftpumpe in Verbindung steht.

Mit Hilfe dieser Saugpumpe kann man den Druck beliebig erniedrigen, wobei das verflüssigte Gas ins Sieden gerät und sich die dem Drucke entsprechende Temperatur einstellt.

Dann gibt uns die abgelesene Temperatur und der im Apparate mittels des Vakuummeters bestimmte Druck die gesuchten Größen.

Diese Methode liefert brauchbare Resultate auch dann, wenn die verwendete Substanz nicht absolut

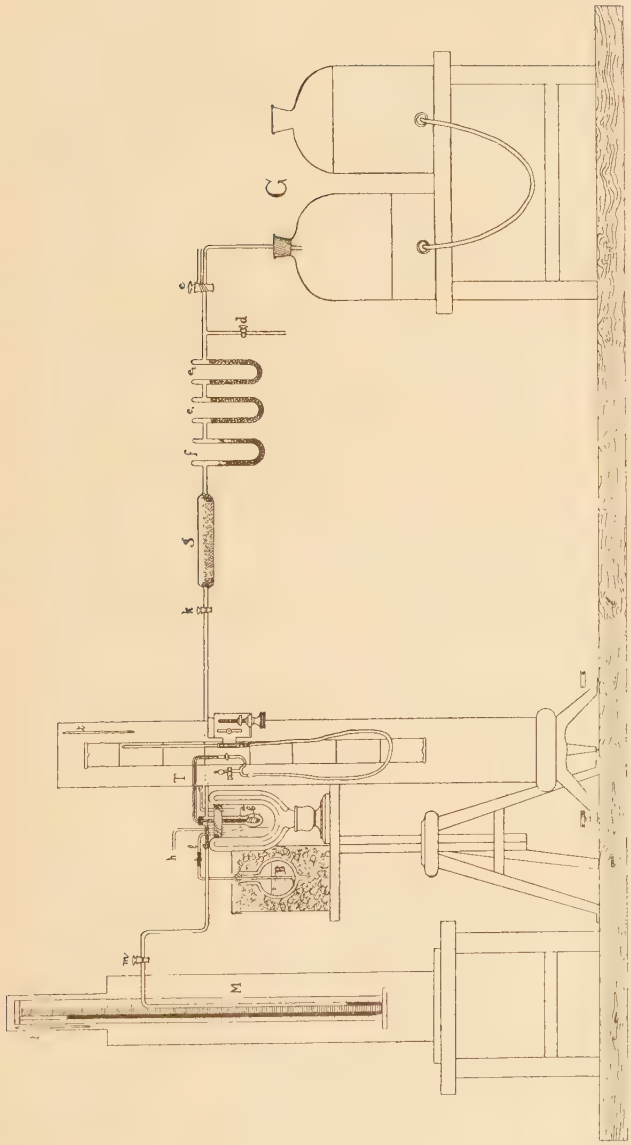

Fig. 4.

rein war ; sie erfordert aber eine beträchtliche Menge Flüssigkeit, da dieselbe während des Versuches konstant siedet und rasch an Volumen abnimmt, so daß es leicht vorkommen kann, daß die Thermometerkugel nicht mehr vollständig von der Flüssigkeit umspült wird, was falsche Resultate bewirkt.

Die andere Methode, welche im Gegensatz zu der obigen, dynamischen, die statische genannt werden kann, erfordert eine weit geringere Menge, aber ganz reinen Stoffes.

Sie unterscheidet sich von der obigen dadurch, daß der Behälter für die Flüssigkeit nur mit dem Vakuummeter, nicht aber mit der Luftpumpe verbunden, sonst aber luftdicht verschlossen ist. Er befindet sich in einem Bad aus einem dem Zwecke entsprechenden verflüssigten Gas, dessen Temperatur auf die oben geschilderte Weise willkürlich geändert werden kann.

Da das Kohlenoxyd in ganz reinem, zweimal fraktioniertem Zustande, aber in relativ geringen Mengen vorhanden war, und da die giftigen Eigenschaften des Gases es unzweckmäßig erscheinen ließen, es durch Vermittlung der Luftpumpe in die Atmosphäre entweichen zu lassen, so habe ich mich für die zweite Methode entschieden.

Der von mir benutzte Apparat ist in Fig. 4 abgebildet.

Er besteht aus einem Glasgasometer **G,** welches mit einem Zweiweghahn **c** versehen ist. An diesen sind drei **U**-Rohre (e_2, e_1, **f**) und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Glasrohr **g** angelötet.

An das mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr ist ein Kondensator **b** angelötet, in welchem sich das Kohlenoxyd verflüssigt ; diesen Kondensator stellt in größerem Maßstabe die Fig. 5 dar.

Er steht mit einem Quecksilbervakuummeter **M** in Verbindung.

Durch die Hähne **m** und **k** können eventuell Teile des Apparates abgeschlossen werden. Der Hahn **d** dient zur Verbindung mit einer Hochvakuumpumpe.

Der Kondensator **b** ist mit einem dicht schließenden Kautschukstopfen versehen, durch welchen das bereits S. 35 beschriebene Heliumthermometer hindurchgeht, und dessen Gefäß **a** sich in der ellipsoiden Erweiterung des Kondensators **b** befindet. Der Kondensator taucht in ein vierwandiges Vakuumgefäß, dessen Mündung durch einen Kautschukstopfen verschlossen ist. In demselben sind neben dem Kondensator noch drei Glasröhren luftdicht befestigt.

Das Glasrohr **h** reicht bis zum Boden des Vakuumgefäßes und ist mit einem Kippschen Apparat verbunden, aus welchem Wasserstoff in langsamem Strom in das Vakuumgefäß hineingeleitet wird. Hierdurch wird die darin befindliche flüssige Luft gerührt und gleichzeitig werden die bei verflüssigten Gasen, welche unter vermindertem Druck sieden, häufig auftretenden Siedeverzüge durch das Eintreten von Wasserstoffblasen aufgehoben.

Das Glasrohr **n** dient zur Verbindung mit einem Quecksilbermanometer und weiter mit einer Hochvakuumpumpe.

Das mit einem Quetschhahn versehene Glasrohr **l** steht mit dem Vakuumballon **B,** der mit flüssiger Luft gefüllt ist, in Verbindung.

Bei der statischen Methode der Dampftensionbestimmung liegt eine große Schwierigkeit darin, daß die in Ruhe befindliche nicht kochende Flüssigkeit nicht überall die gleiche Temperatur hat. Es kann nun vorkommen, daß die Oberfläche eine höhere Tempe-

ratur besitzt als die unteren Schichten; dadurch erreicht der mit der Oberfläche im Gleichgewicht stehende Dampf eine höhere Spannung als den tieferen, zuweilen bedeutend kälteren Flüssigkeitsschichten entspricht.

Das Thermometer, welches gleichzeitig mit verschiedenen Flüssigkeitsschichten in Berührung steht, registriert aber eine mittlere Temperatur, wodurch man für den Druck und die Temperatur zwei einander nicht entsprechende Werte erhält. Es ist also für das Rühren der Flüssigkeit zu sorgen, was nicht immer leicht ist, da der Apparat überall dicht verschlossen ist, so daß man von außen nicht direkt rühren kann.

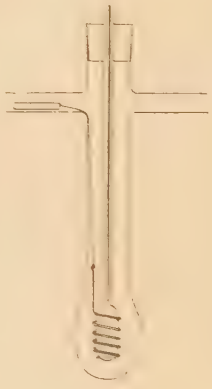

Fig. 5.

Um im beschriebenen Apparate die Temperatur überall gleichmäßig zu erhalten, habe ich mich eines magnetischen Rührers bedient (Figur 5). Er bestand aus einer Kupferspirale, welche an einem sehr dünnen Platindraht aufgehängt war; eine anfangs verwendete Magnesiumdrahtspirale erwies sich als zu leicht, denn ihr Gewicht vermochte die Reibung des Platindrahtes und des Fadens, welcher sich an das obere Ende des Platindrahtes anschloß, an den Wänden des Gefäßes nicht zu überwinden, und der Rührer sank in der Flüssigkeit nicht unter.

Das andere Ende des Fadens war an ein Stäbchen aus weichem Eisen gebunden, welches in dem Seitenrohr des Kondensators untergebracht war.

Dieses Eisenstück konnte mit Hilfe eines Magneten in der Glasröhre hin und her bewegt werden, wodurch die Kupferdrahtspirale auf und ab bewegt wurde und

auf diese Weise das verflüssigte Kohlenoxyd durchrührte.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Zuerst wurde die Luft aus dem ganzen Apparat durch den Hahn **d** sorgfältig ausgepumpt. Erhielt sich das Quecksilber in dem Manometer einige Zeit in unveränderter Höhe, wodurch sich der Apparat als dicht erwies, so wurde der Zweiweghahn **c** vorsichtig geöffnet und das Kohlenoxyd in den Apparat hineingeleitet, dann wieder ausgepumpt. Dieses Ausspülen des Apparates wurde dreimal wiederholt. Dann öffnete ich den Quetschhahn des Rohrs **l** und ließ durch Saugen durch das Rohr **n** die flüssige Luft in das Gefäß hinein.

Sobald die flüssige Luft das Gefäß ungefähr zu drei Viertel anfüllte, schloß ich den Quetschhahn und ließ die Hochvakuumpumpe weiter arbeiten, wodurch die Temperatur baldigst so erniedrigt wurde, daß sich das Kohlenoxyd zu verflüssigen begann.

Als das verflüssigte Kohlenoxyd bereits die Kugel des Heliumsthermometers vollständig bedeckte, wurde der Zweiweghahn **c** sowie der Hahn **k** geschlossen und unter stetem Umrühren des verflüssigten Kohlenoxyds wie auch der flüssigen Luft (durch Einleiten eines langsamen Stroms Wasserstoff) zu den Druck- und Temperaturbestimmungen geschritten.

Ehe ich aber zu der eigentlichen Schilderung der Bestimmungen der Dampfspannungen des Kohlenoxyds übergehe, möchte ich noch einige Worte über die Erscheinung sagen, die bei der Erstarrung des Kohlenoxyds beobachte wurde.

Wenn der Druck genügend gesunken ist und mit ihm auch die Temperatur, so erstarrt das Kohlenoxyd, zunächst wie es scheint glasartig, was leichter an dem

Steckenbleiben des Rührers, als an dem Aussehen zu bemerken ist.

Bald bilden sich in einzelnen Punkten der erstarrenden Masse leere Bläschen, offenbar durch Zusammenschrumpfen der halbfesten Flüssigkeit gebildet, welche sich dann zu langen, sich schlangenartig windenden Kanälen ausdehnen, deren Durchmesser etwa 1 bis 1 ½ mm beträgt. Schließlich aber wird die ganze Masse undurchsichtig und weiß und scheint krystallinische Struktur anzunehmen. Der dabei herrschende Druck war immer der gleiche, was als sicherer Beweis für die Reinheit des Gases gelten kann. Auch die Temperatur war dabei stets konstant.

Nachdem die Erstarrungstemperatur und die entsprechende Dampfspannung des Kohlenoxyds einigemal bestimmt waren, was durch Schmelzenlassen und Wiedererstarren der Masse geschah, wurde der Hahn der Pumpe geschlossen, und bei steigender und auch sinkender Temperatur die entsprechenden Drucke und Temperaturen gemessen.

I. Versuchsreihe.

TABELLE XII.

Druck in mm Quecksilber	Temperatur in Cels. Grad	Absolute Temperatur
786.2	— 191.9°	81.1°
688.0	— 193.1	79.9
631.0	— 193.6	79.4
546.0	— 195.0	78.0
488.0	— 195.9	77.1
360.2	— 198.3	74.7
343.0	— 198.8	74.2
266.3	— 200.1	72.9
251.6	— 200.7	72.3
187.0	— 200.9	72.1
172.5	— 203.4	69.6
165.0	— 203.8	69.2
111.5 Erstarrungsdruck	— 205.9 Erst.-Temp.	67.1
112.4 »	— 205.9 »	67.1
112.6 »	— 205.9 »	67.1
112.8 »	— 205.9 »	67.1
112.4 »	— 205.9 »	67.1
112.8 »	— 205.9 »	67.1
112.6 »	— 205.9 »	67.1
Im Mittel 112.4 Erstarrungsdruck.	Im Mittel — 205.9 Erstarrungstemperatur.	

II. Versuchsreihe.

TABELLE XIII.

Druck in mm Quecksilber		Temperatur in Cels. Grad		Absolute Temperatur
727.5		— 192.4°		80 6°
693.5		— 192.8		80.2
670.7		— 193.1		79.9
643.5		— 193.4		79.6
617.5		— 193.9		79.1
567.0		— 194.5		78 5
535.0		— 195 1		77 9
395.5		— 197.3		75.7
395.0		— 197 4		75.6
365.0		— 197 5		75 5
363.5		— 197.9		75.1
338.0		— 198.2		74.8
331.5		— 198.6		74.4
330.0		— 198.7		74.3
309.5		— 199.0		74.0
285.9		— 199.6		73.4
277.0		— 199.9		73.1
276.0		— 200.0		73.0
255.0		— 200.5		72 5
226.2		— 201.4		71.6
201.6		— 202 0		71.0
178.5		— 202.7		70.3
152.3		— 203 8		69.2
112.0	Erstarrungsdruck	— 205.7	Erst.-Temp.	67.3
112.8	»	— 205.7	»	67.3
111.6	»	— 205.7	»	67.3
111.6	»	— 205.7	»	67.3
111.3	»	— 205.7	»	67.3
112.3	»	— 205.7	»	67.3
111.6	»	— 205.7	»	67.3
111.4	»	— 205.7	»	67.3
111.3	»	— 205.7	»	67.3
111.4	»	— 205.7	»	67.3
111.6	»	— 205.7	»	67.3
Im Mittel 111.7 Erstarrungsdruck.		Im Mittel — 205.7 Erstarrungstemperatur.		

Die erhaltenen Daten sind in den oben stehenden Tabellen zusammengestellt.

Auf Grund dieser ist in Fig. 6 die Dampfspannungskurve gezeichnet ; die Kreuze beziehen sich auf die erste Versuchsreihe, die Kreise auf die zweite.

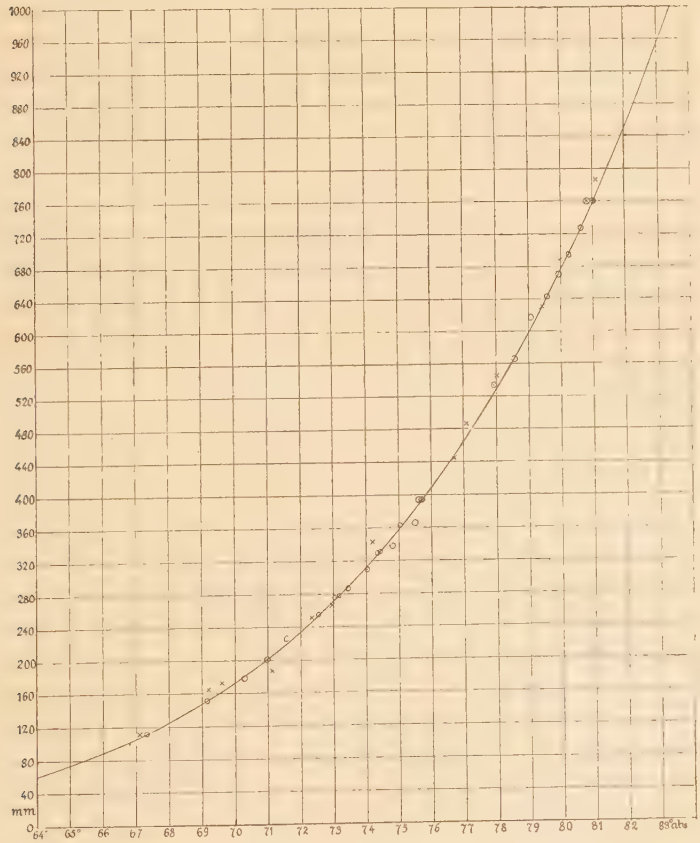

Fig. 6.

Zum Vergleich habe ich die von verschiedenen Beobachtern für den Erstarrungspunkt erhaltenen Daten zusammengestellt.

Beobachter	Erstarrungs-temperatur	Erstarrungs-druck
Olszewski . .	— 207.0°	100 mm
Wróblewski .	— 199.0°	—
Bobotek	205.7°	111.6

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersehen kann, stimmt die von mir erhaltene Schmelztemperatur des Kohlenoxyds —205.7° mit der von Olszewski —207.0° gefundenen beinahe überein. Die kleine Differenz, welche nur 1.3° beträgt, liegt jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen, besonders da Olszewski sich mit dieser Bestimmung in den ersten Jahren nach Erschließung des Gebietes der extrem tiefen Temperaturen beschäftigte, wo es also relativ viel schwerer war, solche Messungen auszuführen.

Der Umstand, daß Olszewski die Bestimmungen mit einem Wasserstoffthermometer ausgeführt hat, während ich mich eines Heliumthermometers bediente, kann eine solche Differenz sicher nicht verursachen.

Das von Wróblewski gefundene Resultat weist eine größere Differenz auf. Nach ihm beträgt die Erstarrungstemperatur —199.0°; sie ist also um 6.7° höher als die von mir festgestellte. Hierzu ist zu bemerken, daß Wróblewski bei seinen Untersuchungen ein Thermoelement benutzte, welches nicht genügend genau kalibriert war, was auch aus der damaligen ungenügenden Kenntnis der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines Thermoelementes von den extrem niedrigen Temperaturen erklärlich ist.

Ähnliche, z. T. noch größere, Differenzen findet man

beinahe bei allen analogen Daten Wróblewskis (z. B. Dampfdruck des Sauerstoffs) [1].

Hierin ist wohl der Grund zu suchen, warum sein Resultat von dem von Olszewski und dem meinigen stark abweicht.

[1] Vgl. Rozprawy d. Krakauer Akademie der Wissensch., **30,** 147 (1896); Phil. Mag. [5], **40,** 455 (1905); die Differenz beträgt z. B. unter 100 mm Druck 7,5°; unter 90 mm = 8°; unter 20 mm = 7,5° usw.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Es wurde das Litergewicht und die Dichte des Kohlenoxyds bestimmt; die erhaltenen Zahlen stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methode mit den Zahlen von Lord Rayleigh und von Leduc überein.

2. Es wurde der Ausdehnungskoeffizient des Kohlenoxyds zwischen den Temperaturen: —190°, —150°, —80° und 0° einerseits und der Zimmertemperatur anderseits experimentell bestimmt, woraus dann die entsprechenden Koeffizienten für die Strecken: Zimmertemperatur bis 0°, 0° bis —80°, —80° bis —150° und —150° bis —190° abgeleitet wurden. Die Koeffizienten nehmen ab mit Erniedrigung der Temperatur, wodurch eine Abweichung vom Gay-Lussacschen Gesetz verursacht wird; diese Abweichung wird wohl nur zum Teil durch die Nähe des Verflüssigungspunktes erklärt werden können, zum Teil aber durch die beginnende Association der zweiwertigen CO-Moleküle.

3. Es wurden Dampfdrucke des Kohlenoxyds zwischen seiner Siede- und Erstarrungstemperatur bestimmt; die erhaltenen Zahlen wurden zum Entwerfen einer Dampfdruckskurve verwertet.

4. Die Erstarrungstemperatur des Kohlenoxyds ergibt sich zu —205.7°, der Erstarrungsdruck beträgt 111.6 mm.

Lebenslauf.

Am 15. Oktober 1887 wurde ich, Janusz Bobotek, in Włocławek (Russisch-Polen) geboren. Meine Schulbildung genoß ich in der Handelsschule in Włocławek, welche ich in der Zeit 1900 bis 1907 besuchte, und mit dem Reifezeugnis vom 25. Juni 1907 verließ. Im Herbst desselben Jahres wurde ich in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, wo ich am 13. Dezember 1912 die mündliche Doktorprüfung ablegte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren:

Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, v. Estreicher, v. Girard, Glücksmann, Gockel, Gyr, Kathariner, v. Kowalski und Ursprung.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.